



TITLE:

脂肪屬炭化水素とハロゲンとの光 化學反應に就て

AUTHOR(S):

照井, 秋生

CITATION:

照井, 秋生. 脂肪屬炭化水素とハロゲンとの光化學反應に就て. 物理化學
の進歩 1937, 11(6): 534-542

ISSUE DATE:

1937-12-30

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/46126>

RIGHT:

脂肪属炭化水素とハロゲンとの 光化学反応に就て

照 井 秋 生

〔I〕 總 説

1936年 *Angewandte Chemie* 所載 Schumacher の論文¹⁾ を中心として紹介する。

脂肪属炭化水素とハロゲンの光化学反応は理論的にも実験的にも非常に数多く研究され、その機構は充分に明かにされたと考へられるに至つた。即ち之等の反応は分岐のない連鎖反応であるが更に次の如き一般的に共通した機構で進行するものと考へられる。

1) 先づハロゲン分子が光を吸収してハロゲン原子に解離する。

2) ハロゲン原子と炭化水素が反応する。

C—H 結合がハロゲン化する場合にはハロゲン化水素と三價の炭素原子を持つ自由基が出来る。

C=C 結合又は C≡C 結合がハロゲン化する場合にはハロゲン原子が二重結合又は三重結合の所についた自由基が出来る。

3) 此の自由基がハロゲン分子と反応して最終生成物たるハロゲン化物及びハロゲン原子が出来、連鎖は完成する。

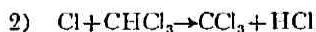
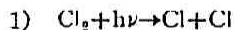
4) 自由基及びハロゲン原子は何れも連鎖運搬者でその何れが失はれても連鎖は切れる。連鎖破壊反応は量子生成率を定め反応速度式の形を決定するものであるが、個々の反応によつて異つて居り同一反応でも種々の条件によつて異つて来る。

5) 本反応に対する酸素の影響も又共通である。即ち少量の酸素は本反応に對し著しい抑制作用をなすが、相當多量の酸素が存在すればハロゲン増感の酸化作用が行はれる。

以上の諸點を便宜上 C—H 結合、C=C 結合及び C≡C 結合の光化学的ハロゲン化の場合に分けて實際の反応に就て示せば次の如し。

〔II〕 C—H 結合 → C—X 結合

最も簡単な場合は C—H 結合をたゞ一つ含んでゐるクロ、フォルムが鹽素置換をして四鹽化炭素となる反応である。此の反応の機構に關しては從來 Coehn 及び Cordes の説²⁾ と Schwab 及び Heyde の説³⁾ とあつたが Schumacher 及び Wolff の詳しい定量的な研究¹⁾ の結果前者の正しい事が確定した。



} 連鎖

連鎖破壊

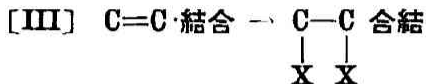
即ち此の反応は前項に述べた諸特徴を具へて居り CCl₃ 及び Cl が連鎖運搬者である。

メタンの鹽素置換反応⁴⁾ は又此の種の反応で、CH₃Cl, CH₂Cl₂, CHCl₃, CCl₄ と四段に連鎖反應をくりかへして進行する。ペンタンの鹽素置換⁵⁾ も又全く同様な仕方で説明された。

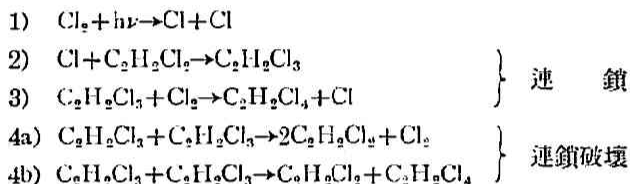
臭素化の場合は鹽素化の場合の如く数多くの研究が行はれてゐないが、C₂Cl₄Br₂ が臭素と反

應して光分解する場合⁷⁾にも Carrico 及び Dickinson は C_2Cl_4Br なる自由基を假定して全く同様に説明してゐる。

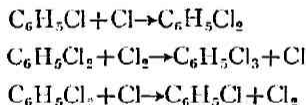
沃素化の場合になると研究は殆どない。データは不充分であるが $C-Hal$ 結合のエネルギーから考へて臭素化の場合は鹽素化よりも高温で反應し、沃素化の場合は更に高い温度を要するであらう。



之に屬する反應の例としては鹽素と一酸化炭素の光化学反應,⁸⁾ 四鹽化エチレン C_2Cl_4 と鹽素の光化学反應⁹⁾ 等いづれも前述の機構で反應する。一例としてトランス二鹽化エチレンと鹽素の光化学反應¹⁰⁾ の場合を示せば

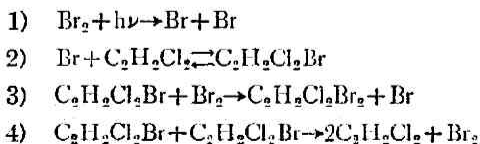


此の場合は量子生成率が $7 \times 10^3 \text{ Mol/h}\nu$ といふ大なる値を示すから連鎖破壊反應は 4a としても 4b としても差がない。又ベンゼンの鹽素化¹¹⁾ 及びクロロベンゼンの鹽素化¹²⁾ も必ずしも脂肪属炭化水素ではないが、鹽素の置換反應及び加成反應が同時に起りその反應機構は前述のものと同じである。いづれの場合も最終生成物として C_6Cl_{12} を得る。即ち



かゝる経過をくりかへして最後に C_6Cl_{12} に至る。

臭素化の場合になると、之に關する研究は澤山あつても、鹽素化の場合に比してデータ不充分で、現今の動力學の意味に於て完全なものでない。就中光の強さ、量子生成率、酸素の抑制作用等に關するデータが不充分である。¹³⁾ 又氣相に於ける研究ではしばしば非常に強い抑制作用をなす所のグリースの蒸氣に對して必要な注意が拂はれてゐないことかある。然し信用の出来るデータが出たら鹽素化の場合と全く同じ機構で説明出来ると思へられる。例へば二鹽化エチレン $C_2H_2Cl_2$ と臭素の光化学反應¹⁴⁾ に於て、 $C_2H_2Cl_2$ の濃度相當大なる場合は鹽素化の場合と同じに説明出来る。此の反應を研究した Ghosh 等は複雑な然し決して完全ではない説明を與へてゐるが、Schumacher の考へを用ふれば簡単に説明出来るのである。



然し $C_2H_2Cl_2$ の濃度が小になると臭素原子は $C_2H_2Cl_2$ と反應するのみならず、壁と衝突し、又氣相中では相互に再結合をして失はれるから、反應速度式は濃度大なる場合と異り複雑な

のとなる。ベンゼンの光臭素化¹⁵⁾も又同様である。

又 Berthoud は溶液中に於ける不飽和有機酸の光化学的臭素化の研究¹⁶⁾の結果、次の如き説明を與へたが之は Schumacher の考へとよく一致してゐる。

A : 不飽和有機酸

- 1) $\text{Br}_2 + h\nu \rightarrow \text{Br} + \text{Br}$
 - 2) $\text{A} + \text{Br} \rightarrow \text{A Br}$
 - 3) $\text{A Br} + \text{Br}_2 \rightarrow \text{A Br}_2 + \text{Br}$
 - 4) $\text{A Br} + \text{A Br} \rightarrow \text{Br}_2 + 2\text{A}$
- } 連鎖

Ghosh は之に反対¹⁷⁾して2の反應は Franck 及び Born の三重衝突説¹⁸⁾から考へて本當と思へず。又かゝる機構から導いた反應速度式は A の濃度を含まないので實驗的事實と反すると述べてゐる。然し第一の反對は此の反應が溶液中で行はれる事を考へると問題にならない。又たとへ瓦斯反應であつても A が多原子分子である以上問題にならない。第二の反對は形式的なものに過ぎない。何故ならば上の式中重要なのは1乃至3であつて、反應速度式は4の連鎖破壊反應を色々かへることによつて任意の形にすることが出来るのであるから、1及至3式の價値は Ghosh の反對によつて少しも損はれるものでない。

肉桂酸と臭素の光化学反應の研究¹⁹⁾は實驗的結果は充分正確に得られてゐるが、之を説明するのに Bauer & Daniels は Br_2^* なる活性化された分子を考へた。そのためには反應はエネルギー連鎖をなすと結論しなければならない。又從來の經驗上此の實驗に用ひられた様な波長の光を當てると溶液内に臭素原子が出来なければならない。Daniels 等の實驗結果は Schumacher の機構によつて無理がなく説明され、然も連鎖破壊反應を次の如く考へることによつて量子生成率が極端の場合1になることも明かに説明される。

- 1) $\text{Br}_2 + h\nu \rightarrow \text{Br} + \text{Br}$
- 2) $\text{A} + \text{Br} \rightarrow \text{A Br}$
- 3) $\text{A Br} + \text{Br}_2 \rightarrow \text{A Br}_2 + \text{Br}$
- 4) $\text{A Br} + \text{Br} \rightarrow \text{A Br}_2$

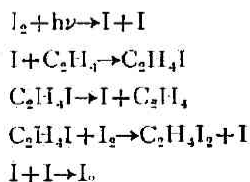
之より反應速度式を導けば

$$-\frac{d[\text{Br}_2]}{dt} = k[\text{I}_{\text{abs.}}]^{\frac{1}{2}}[\text{Br}_2] + \text{I}_{\text{abs.}}$$

従つて

$$\text{量子生成率} = 1 + [\text{Br}_2][\text{I}_{\text{abs.}}]^{-\frac{1}{2}}$$

沃素化の場合は研究に乏しいが、二沃化エチリデン $\text{C}_2\text{H}_4\text{I}_2$ と沃素の光化学反應²⁰⁾はやはり同じ機構で説明された。然し本年になつて Forbes & Nelson²¹⁾はブテンの夫々の異性體、プロピレン及びエチレンの光沃素化の場合を、クロ、フォルム溶液中で、 -55°C で熱反應を起らない様にして行つてゐるが、それによると Schumacher の反應機構と合致しないといつてゐる。即ち Schumacher によれば



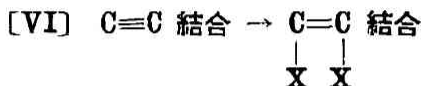
であるが之は量子生成率のデータから見ると適當なものであるが, 反應速度式が上の機構より導いた

$$\frac{d[C_2H_4I_2]}{dt} = k[C_2H_4][I_{abs.}]^{\frac{1}{2}}$$

でなくして

$$\frac{d[C_2H_4I_2]}{dt} = k[C_2H_4][I_2][I_{abs.}]$$

であるから Schumacher の式は適當でないとしてゐる. 然し乍ら連鎖破壊反應を適當にとつて後者の式を導き得る場合も考へられ直ちに Schumacher の反應機構と一致せずとは言ひ得ない様に思ふ.



此の種の反應のたゞ一つの充分に研究された例は Booher & Rollefson²²⁾ の行つたアセチレンの光臭素化である.

實驗の結果は

$$\text{量子生成率} = 10^3 \text{ Mol/l}\nu$$

アセチレンの濃度大なる場合

$$-\frac{d[Br_2]}{dt} = 2I_{abs.}k_1 \frac{[Br_2]}{[Br_2] + k_2}$$

アセチレンの濃度小なる場合

$$-\frac{d[Br_2]}{dt} = 2I_{abs.}k_1[C_2H_2] \frac{[Br_2]}{[Br_2] + k_2}$$

Rollefson 等は之を説明するために中間に Br , Br_3 , C_2H_2Br , $C_2H_2Br_3$ 等を考へて複雑な機構を與へた. 然し之は Schumacher の考へに従ふと合理的に簡単に説明出来る.

- | | |
|--|------|
| 1) $Br_2 + h\nu \rightarrow Br$ | |
| 2) $C_2H_2 + Br \rightarrow C_2H_2Br$ | } 連鎖 |
| 3) $C_2H_2Br + Br \rightarrow C_2H_2 + Br$ | |
| 4) $C_2H_2Br + Br_2 \rightarrow C_2H_2Br_2 + Br$ | |
| 5) $C_2H_2Br \rightarrow C_2H_2 + \frac{1}{2}Br_2$ | |
| 6) $Br \rightarrow \frac{1}{2}Br_2$ | |

[V] ハロゲンの光化学反應に於ける Cl_3 , Br_3 分子の存在

1923年 Bodenstein²³⁾ はフオスゲン生成反應に於て Cl_3 分子の存在を假定した. その後 Eyring と Rollefson²⁴⁾ は量子力學的な近似計算から Br_3 , Cl_3 の如き分子が準安定な状態で存在し得る事を示した. 又 Rollefson²⁵⁾ はフオスゲン生成の際 Cl_3 によつて一義的に説明出来る事を指摘した. 然し Bodenstein, Brenschede, Schumacher²⁶⁾ はその研究を再検討した結果 Cl_3 の存在に反對することを示した. Dickinson と Leermakers²⁷⁾ は C_2Cl_4 の鹽素化に於て Cl_3 を假定しても同じく説明出来るといつて居り, 更に最近 Ghosh 等²⁸⁾ は



なる反応の活性化エネルギーを計算した結果、10,000~10,680cal の値を得たが、此の際臭素原子が亢奮状態に移る時のエネルギーの差は 10,500cal であるから此の反応は起り得るといつて居る。

又 Sherman と Sun²⁰⁾ はハロゲン分子とエチレン二重結合との活性化エネルギーを計算した結果

第 一 表

反 應	活性化エネルギー	差
$\text{I}_2 + \text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4\text{I}_2$	22.4 Kcal	7.3
$\text{I}_3 + \text{ " } \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4\text{I}_2 + \text{I}$	29.7	
$\text{Br}_2 + \text{ " } \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4\text{Br}_2$	24.4	11.2
$\text{Br}_3 + \text{ " } \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4\text{Br}_2 + \text{Br}$	35.6	
$\text{Cl}_2 + \text{ " } \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$	25.2	23.0
$\text{Cl}_3 + \text{ " } \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2 + \text{Cl}$	48.2	

即ちエチレンはハロゲン三原子分子とよりも二原子分子とはるかに反応し易いのである。

とも角 Cl_3 , Br_3 分子を假定しても充分説明出来るが然しかゝる分子がたしかに存在する事を示す實驗的事實は今日に至る迄知られてゐない。すでに述べた如く Cl_3 , Br_3 等の假定された凡ての反応はハロゲン原子とその化合物とによる普通の方法で簡単に記述出来るのであるから無理にかゝる中間生成物を考へる必要はない。

[VI] 溶液中に於けるハロゲンの光化学反応

溶液内の反応は氣體反応と同一温度同一波長の光で始まつても溶媒の影響の爲同一機構で進行するとは限らない。然し光吸収の初期の経過はハロゲンと溶媒との間に何等の化學變化もない場合恐らく氣體反応と同一機構で進行すると思はれる。此のことはハロゲン原子の吸収スペクトルが氣相にても、 CCl_4 , CHCl_3 , CS_2 等の不活性溶媒中にてても相等²⁰⁾ しく、從つてハロゲン原子の亢奮状態と正常状態とのエネルギーの差が氣液兩相にて相等しいことから考へられる。然し量子生成率は五斯反應と同一條件の下でもはるかに小さいのが普通である。

第 二 表

光 化 學 反 應	量 子 生 成 率 Mol/hv	
	氣 相 中	CCl_4 溶 液 中
CHCl_3 及び Cl_2 より CCl_4 生成 ²¹⁾	10 ³	5~20
CHCl_3 , Cl_2 及び O_2 より COCl_2 生成 ²¹⁾	300	1.70
$\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$ 及び Br_2 より $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2\text{Br}_2$ 生成 ¹⁴⁾	100~250	2~6
C_2Cl_4 及び Cl_2 より C_2Cl_6 生成 ²⁷⁾	變 化 な し	
C_2Cl_4 , Cl_2 及び O_2 より Cl_3COCl 生成 ⁹⁾	500	1~2.5

量子生成率の小になる理由は Schumacher¹⁾ によれば 溶液反應にては三分子衝突に 非常に都合がよいことになり、連鎖破壊反應は三分子衝突の場合が多いことが知られてゐるから、溶液中では連鎖破壊に非常に好都合になる。又分解生成物が周囲を取り巻いてゐる溶媒分子に妨げられて直ちに離れ去ることが出来ず、エネルギーを溶媒分子に與へて所謂初期再結合を起すため

と述べてゐる。然しその後 Rabinowitch 及び Wood³²⁾ は初期再結合の影響と分解して出来た原子や遊離基の平均生命の増加の影響が相殺するから結局影響はないといつてゐる。尙之等に關しては本誌11, 抄録435 Rollefson 及び Tibby の論文³³⁾ に詳しい。

[VII] 酸素の影響

鹽素と炭化水素の光化学反応に對する酸素の影響は非常によく似てゐる。極めて少量の酸素の存在でも之等の反応は殆ど完全に抑制される。酸素の量が相當大になると定量的に鹽素増感の酸化が行はれるやうになる。此の際一般に共通してゐる點は次の通りである。

- 1) 反應速度式の中に酸素の濃度が入つて來ない事。
- 2) 先づ三價の炭素原子を有する自由基が出来、それが酸素と反應して過酸化物を作る事。Chapman²⁷⁾ はクロ、フォルムの鹽素増感光化学酸化に於て、Brenschede 及び Schumacher³⁴⁾ はメタンの鹽素増感光化学酸化に於て、夫々過酸化物を分離して實驗的證明を與へてゐる。
- 3) 此の過酸化物は分解して最終の酸化生成物と連鎖運搬者とを與へる事。
- 4) ハロゲン増感の光化学酸化は 200°C 以上の温度では見出されてゐない。之は過酸化物が分解して特別な機構で反應が進むためと考へられる。例へば一酸化炭素の鹽素増感酸化は 150° 乃至 200°C で酸素の抑制作用あらはれ炭酸瓦斯はもはや生成せざるに至る。

上述の諸點は酸素の抑制作用が弱い間は正しいが、もしも自由基が酸素とよりもハロゲンとより容易に反應する場合及び酸化が進まずして酸素は連鎖破壊に好都合となる場合には酸素は強い抑制作用を示す可きである。然しかゝる場合は未だ知られて居らず従つて上述の一般性は正しいものと考へられる。

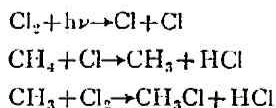
CH_2Cl_2 ,³¹⁾ CHCl_3 ,³⁵⁾ CO ,³⁶⁾ C_2Cl_4 ³⁾ 等の鹽素増感酸化は何れも全く上述の一般性に従つて説明された。一例としてメタンの鹽素増感酸化に關する Brenschede 及び Schumacher の詳しい定量的な研究³⁴⁾ の結果を示せば次の様である。

此の反應の機構を知るために先づ次の實驗を行つた。

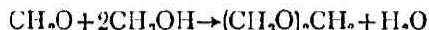
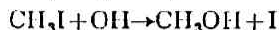
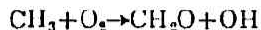
- a) $\text{CH}_4 + \text{Cl}_2 + \text{O}_2$
- b) $\text{CH}_3\text{Cl} + \text{Cl}_2 + \text{O}_2$
- c) $\text{CH}_2\text{Cl}_2 + \text{Cl}_2 + \text{O}_2$

之等に光をあてると何れの場合も主として一酸化炭素と鹽化水素が得られ、少量のフォスゲン及び水素を伴つた。その他少量の炭素化合物、恐らく paraldehyd, methylal, methylalcohol ならんと思はれるものを得た。主反應以外に各種の副反應を伴ふ爲、得たるデータから正確に速度式を導く事は困難であるが、著者等は一酸化炭素の量子生成率が a) b) c) の順序に 80→200→800 と高まる事實及び反應速度も同じ順序に増大すること、副生成物の生成は a) b) c) と減少すること等の實驗的事實から主反應を確定して次の如く述べてゐる。

第一段階



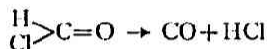
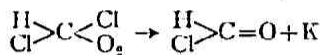
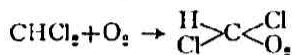
此の際 $\text{CH}_3 + \text{O}_2$ の反應も考へられる。Bates 及び Spence³⁷⁾ によれば



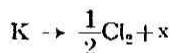
但し $\text{CH}_3 + \text{O}_2$ の反応は $\text{CH}_3 + \text{I}_2$ よりも420倍もおそく進行する。従て $\text{CH}_3 + \text{Cl}_2$ は $\text{CH}_3 + \text{O}_2$ の反応よりもはるかに起り易いと考へて差支へない。

第二段階は第一と同じく CH_3Cl は CH_2Cl_2 になる。

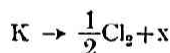
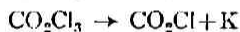
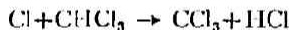
第三段階は第一及び第二とは異つて $\text{CH}_2\text{Cl}_2 \rightarrow \text{CHCl}_3$ の変化は少量に過ぎず、大部分は次の如き反応経過をとる。



K は恐らく ClO であらう。



然しながら小部はやはり $\text{CH}_2\text{Cl}_2 \rightarrow \text{CHCl}_3$ と變化し次の如き反応経過をたどる。



本反応に常に少量伴ふ COCl_2 はかくして説明されるが一部は CO と Cl_2 から直接出来るであらう。又過酸化物の存在を説明するため次の実験を行った。メタン、鹽素及び酸素の混合瓦斯を石英管内を流し、之に光を強く照射する。光の當つた所から數 cm うしろに -95°C に冷却せる箇所あり、瓦斯がそこを通過する時、流動の速度充分大であつて然も期待される中間生成物がその箇所の温度で殆ど顧慮すべき蒸氣壓を持たず、且つ相當安定ならばそこで捕捉される筈である。かくて



の混合瓦斯に室温にて六時間照射し、重い油狀液體約 $\frac{1}{2}$ c.c. を捕捉した。このものはブンゼン燈で熱すると烈しい音をたてゝ爆發し、且つ TiSO_3 による着色反應を與へるから過酸化物なることが分る。

次に臭素化に對する酸素の影響に就て述べる。鹽素化の場合と同じく少量の酸素が強い抑制作用をなすといふ報告は二、三あるも、鹽素化の場合に比して非常に少なく且つ不充分である。肉桂酸と臭素の反応⁽²⁾に對する酸素の影響の如き此の例に屬するものであらう。即ち CCl_4 溶液中での反応は溶解せる酸素を完全に除くと室温で暗所でも反應するのであるが、酸素を除かぬと非常におそく、光をあてゝ始めて速かに進行するのである。

然るに C_2Cl_4 と臭素の光化學反應⁽³⁾に對する酸素の影響は少しく異なる。即ち少量の酸素は却

$$\begin{array}{l}
 \text{Br} \left\{ \begin{array}{l} + \text{C}_2\text{Cl}_4 \\ + \text{C}_2\text{Cl}_4\text{Br}_2 \end{array} \right. \longrightarrow \text{C}_2\text{Cl}_4\text{Br} \xrightarrow{\text{Br}_2} \text{C}_2\text{Cl}_4\text{Br}_2 + \text{Br} \\
 \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \searrow \text{O}_2 \qquad \qquad \qquad \text{C}_2\text{Cl}_4 + \text{Br} \\
 \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \downarrow \qquad \qquad \qquad \text{Cl}_2\text{Br} \cdot \text{C} \cdot \text{C} \cdot \text{Cl}_2 \xrightarrow{\text{Br}_2} \text{C}_2\text{Cl}_4\text{Br}_2 \\
 \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \text{O}-\text{O} \qquad \qquad \qquad + \text{Br}
 \end{array}$$

[VIII] 結 語

(物理化學雜誌會にて)

文獻

- 1) Schumacher, H. J., *Angew. Chem.*, **49**, 613 (1936).
- 2) Coehn, A. & Cordes, H., *Z. physik. Chem.* [B], **9**, 1 (1930).
- 3) Schwab, G. N. & Heyde, H., *ibid.*, **8**, 147 (1930).
- 4) Schumacher, H. J. & Wolff, K., *ibid.*, **25**, 161 (1934).
- 5) Coehn, A. & Cordes, H., *ibid.*, **9**, 1 (1930).
- 6) Stewart, J. D. & Weidenbaum, B., *J. Am. Chem. Soc.*, **57**, 1702 (1935).
- 7) Carrico, J. L. & Dickinson, R. G., *ibid.*, **57**, 1343 (1935).
- 8) Bodenstein, M., Brenschede, W. & Schumacher, H. J., *Z. physik. Chem.* [B], **28**, 81 (1935); Bodenstein, M., Lenher, S. & Wagner, C., *ibid.* [B], **3**, 459 (1929); 田村, 本誌, **7**, 49; 市川, 本誌, **4**, 89.
- 9) Dickinson, R. G. & Carrico, J. L., *J. Am. Chem. Soc.*, **56**, 1453 (1934).
- 10) Müller, K. L. & Schumacher, H. J., *Z. physik. Chem.* [B], **35**, 285 (1937).
- 11) Lane, & Noyes, *J. Am. Chem. Soc.*, **54**, 161 (1932).
- 12) Hart, & Noyes, *ibid.*, **56**, 1309 (1934).
- 13) Baner, W. H. & Daniels, F., *ibid.*, **56**, 2014 (1934).
- 14) Ghosh, J. C. & Bhattacharyya, S. A., *Z. physik. Chem.* [B], **32**, 145 (1936).
- 15) Rabinowitch, E., *ibid.*, **19**, 190 (1932); 田村, 本誌, **6**, 抄録, 46.
- 16) Berthoud, A. & Mitarb, *Helv.*, **10**, 417 (1927); **13**, 385 (1930); **17**, 1548 (1934).
- 17) Ghosh, J. C., *Z. physik. Chem.* [B], **9**, 154 (1930).
- 18) Born & Franck, *Ann. Physik*, **76**, 225 (1925); Hinshelwood, C. N., "The kinetics of chemical change in gaseous systems" 135 (1933).
- 19) Bauer, W. & Daniels, F., *J. Am. Chem. Soc.*, **56**, 578 (1934); Sherman, A. & Sun, C., *ibid.*, **56**, 1098 (1934); Berthoud, A. & Beranek, J., *Helv.*, **10**, 289 (1927).
- 20) Schumacher, H. J. & Wüig, E. O., *J. Am. Chem. Soc.*, **52**, 3132 (1930); *Z. physik. Chem.* [B], **11**, 45 (1930).
- 21) Forbes, G. S. & Nelson, A. F., *J. Am. Chem. Soc.*, **59**, 693 (1937).
- 22) Booher, J. E. & Rollefson, G. K., *ibid.*, **56**, 2288 (1934).
- 23) Bodenstein, M. & Plaut, H., *Z. physik. Chem.* [A], **110**, 400 (1924).
- 24) Rollefson, G. K. & Eyring, H., *J. Am. Chem. Soc.*, **54**, 170 (1932); **54**, 4648 (1932); 田村, 本誌, **6**, 抄録, 22.
- 25) Rollefson, G. K., *ibid.*, **56**, 579 (1934).
- 26) Bodenstein, M., Brenschede, W. & Schumacher, H. J., *Z. physik. Chem.* [B], **28**, 81 (1935).
- 27) Dickinson, G. K. & Leermakers, J. A., *J. Am. Chem. Soc.*, **54**, 3852 (1932); **54**, 4648 (1932).
- 28) Ghosh, J. C. & Bhattacharyya, S. A., *Z. physik. Chem.* [B], **32**, 145 (1936).

- 29) Sherman, A. & Sun, C. E., *J. Am. Chem. Soc.*, **56**, 1100 (1934).
- 30) Dickinson, R. G., *Chem. Rev.*, **17**, 413 (1935).
- 31) Chadman, A. P., *J. Am. Chem. Soc.*, **56**, 818 (1934).
- 32) Rabinowitch, E. & Wood, W. C., *Trans. Farad. Soc.*, **32**, 1381 (1936); 水渡, 本誌, **10**, 抄録, 360.
- 33) Rollefson, G. K. & Libby, W. H., *J. Chem. Phys.*, **5**, 569 (1937); 水渡, 本誌, **11**, 抄録, 435.
- 34) Brenschede, W. & Schumacher, H. J., *Z. physik. Chem. [A]*, **177**, 245 (1936).
- 35) Schumacher, H. J. & Wolff, K., *ibid.* [B], **26**, 453 (1934); Chapman, A. P., *J. Am. Chem. Soc.*, **57**, 416 (1935); Schumacher, H. J. & Sundhoff, D., *Trans. Farad. Soc.*, **31**, 499 (1935).
- 36) Schumacher, H. J., *Z. physik. Chem. [A]*, **129**, 241 (1927); Schumacher, H. J. & Stieger, G., *ibid.*, [B], **13**, 169 (1931); Bodenstein, M., Brenschede, W. & Schumacher, H. J., *ibid.*, **28**, 81 (1935); 田村, 本誌, **9**, 原報, 149.
- 37) Bates, J. R. & Spence, R., *J. Am. Chem. Soc.*, **53**, 1689 (1931).
- 38) Bauer, W. H. & Daniels, F., *ibid.*, **56**, 2014 (1934).
- 39) Willard, J. & Daniels, F., *ibid.*, **57**, 2240 (1935).